

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] conductive particle (A) And binder resin (B) from -- the becoming constituent -- it is -- said conductive particle (A) at least a part -- from a flaky graphite particle (a1) -- becoming -- and said binder resin (B) Activity energy-line hardening mold resin (b) from -- febrile constituent characterized by becoming.

[Claim 2] Conductive particle (A) Febrile constituent according to claim 1 which is what uses a flaky graphite particle (a1) as an indispensable component, and uses conductive glia-like carbon (a2), metal particles (a3), a metal salt (a4), or a metallic oxide (a5) as an arbitration component.

[Claim 3] Conductive particle (A) Binder resin (B) The blending ratio of coal is 93:7-30:70 in a weight ratio, and it is a conductive particle (A). The rate of the flaky graphite particle (a1) to occupy is 20 % of the weight or more, and it is binder resin (B). Febrile constituent according to claim 1 whose rate of a flaky graphite particle (a1) of receiving is 15 - 85 % of the weight.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the febrile constituent which has the property which generates heat by energization.

[0002]

[Description of the Prior Art] The febrile constituent which has the property which generates heat by energization can be used for various applications as a planar heating element.

[0003] This kind of febrile constituent consists of a conductive particle and binder resin. Although the shape of a particle and fibrous various ingredients are used as a conductive particle, the typical things of the reference using graphite (graphite) as a conductive particle are enumerated below.

[0004] - The planar heating element using graphite, carbon black, a cuprous oxide, a lead dioxide, Ag, Au, nickel and Pt, ruthenium oxide, etc. as a JP,56-53781,A conductivity particle.

- The planar heating element which used the 2 component electric conduction agent of JP,59-98490,A graphite and carbon black, and used hot melt adhesive.

- The mask which applied the JP,60-135950,A graphite paste to the base material.

- The flexible field heater which mixed a metal powder, carbon black, etc. at the time of JP,62-131492,A graphite paste manufacture.

- JP,62-199663,A carbon black and/or the conductive paint constituent using graphite.

- The planar heating element which used together JP,63-110590,A conductivity carbon black and a graphite.

- Field heating element resistive paste using JP,63-138685,A graphite, carbon black, a metal, etc.

- The conductive heating element using JP,1-107488,A spherule carbon (meso carbon micro bead) and a spherule graphite grain.

- The conductive febrility coating using JP,1-108276,A spherule carbon (meso carbon micro bead) and a spherule graphite grain.

- Resistance constituent film in which the hardening coat of the coating containing thermosetting resin and a natural graphite was formed to the field of the constituent of JP,3-47788,A aromatic polyamide and conductive carbon.

- The nonmetal heating element which covered JP,3-156875,A carbon or a graphite heating

element with the pipe of a specific oxide.

- The conductive heating element which used together a JP,3-195782,A metallic oxide and spherule carbon (nodular graphite).

- The exoergic coating which blended JP,62-180043,U carbon powder and a metal powder.

[0005] In the reference (official report) quoted upwards as binder resin on the other hand Silicone system resin, hot melt adhesive, polyvinyl alcohol, a fluororubber, Polyurethane rubber, a vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene copolymer, Ethylene-vinyl acetate resin, acrylic resin, polyethylene resin, cellulose system resin, Polyurethane, vinyl system resin, polytetrafluoroethylene, a polyether ether ketone, polyester, an epoxy resin, a polyamide, polyimide, polyphenylene sulfide, silicone, Pori Flon resin, poly CHITANOKARUBO silane resin, etc. are used.

[0006] In addition, the ionic conduction nature resin plasticity constituent which consists of a salt, water, a photopolymerization initiator, and a water-soluble photoresist monomer at least is shown in JP,3-115307,A, and the heating element is also raised to it as one of the application of the. Salts are organic salt, such as mineral salt of an alkali-metal salt, an alkaline earth metal salt, iron salt, ammonium salt, etc., a salt of a carboxylic acid (Pori) and quaternary ammonium base, the poly cation polymer, and the poly anion polymer, here.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Even if what contains a graphite as a conductive particle was used for the usual febrile constituent which consists of binder resin a conductive particle which was described above, thermoplastic, or thermosetting, it had a problem in respect of febrile ability, such as comparing with the amount of energization, and exoergic effectiveness running short or producing local heating.

[0008] Moreover, there was a trouble of a standby time until it can perform pre-insulation being long since time amount after applying a febrile constituent until it carries out desiccation hardening is long, or producing the problem on quality, since a component with large specific gravity causes sedimentation, expected febrility is not acquired or the concordance of binder resin and an exoergic component is inferior during desiccation.

[0009] This invention aims at offering the febrile constituent which solved problems, such as febrile ability, hardening membraneous ability, dependability, and productivity, at once under such a background.

[0010]

[Means for Solving the Problem] the febrile constituent of this invention -- conductive particle (A) And binder resin (B) from -- the becoming constituent -- it is -- said conductive particle (A) at least a part -- from a flaky graphite particle (a1) -- becoming -- and said binder resin (B) Activity energy-line hardening mold resin (b) from -- it is characterized by becoming.

[0011] This invention is explained to a detail below.

[0012] <conductivity particle (A) > Conductive particle (A) If it carries out, what uses a flaky graphite particle (a1) as an indispensable component, and uses conductive glia-like carbon (a2), metal particles (a3), a metal salt (a4), or a metallic oxide (a5) as an arbitration component is used.

[0013] As a flaky graphite particle (a1), the major axis is 300 micrometers. It is 5-50

micrometers preferably hereafter. The minor axis is 200 micrometers. It is 3-30 micrometers preferably hereafter. A thing is used suitably. Although there is a thing of other particle shape, such as the shape of the shape of a scale, a globular shape, and soil, in a graphite particle, since the flaky graphite particle is the the best for the purpose of this invention, even when using things other than a flaky graphite particle, it should use together with the flaky graphite particle.

[0014] Although the carbon of the shape of glia which has conductivity is used as conductive glia-like carbon (a2), especially KETCHIEN black is important. Combination of the optimum dose of conductive glia-like carbon (a2) demonstrates the conductive ability of a flaky graphite particle (a1) to the maximum extent.

[0015] When copper, nickel, chromium, cobalt, silver, iron, etc. are used and cost, the property which cannot oxidize easily are taken into consideration as metal particles (a3), nickel, chromium, or cobalt has high practicality. Especially a spherical thing is suitable for the configuration of metal particles (a3). the particle size of metal particles (a3) -- 300 micrometers the following -- desirable -- 100 micrometers the following -- especially -- 0.5-15 micrometers ** -- carrying out is desirable.

[0016] As a metal salt (a4), titanic-acid compounds, such as halogenated compounds (for example, tin chloride and a nickel chloride), such as iron, copper, ZUZU, sodium, nickel, chromium, and cobalt, a potassium, aluminum, and barium, etc. are used.

[0017] As a metallic oxide (a5), the oxide of metals, such as iron, nickel, chromium, cobalt, and copper, is used, and especially nickel oxide is important. the particle size of a metallic oxide (a5) -- 300 micrometers the following -- desirable -- 100 micrometers the following -- especially -- 2-15 micrometers ** -- carrying out is desirable.

[0018] < -- binder resin (B) > -- binder resin (B) ***** -- this invention -- setting -- activity energy-line hardening mold resin (b) It uses.

[0019] The monomer which shows hardenability to ultraviolet rays or an electron ray as activity energy-line hardening mold resin (it may represent with the vocabulary a "photoresist" below), and has a hydrophilic radical, oligomer, or a prepolymer is used suitably.

[0020] As such a component, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, methoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate, Polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxy propyl (meta) acrylate, Acryloyl morpholine, N-methyl (meta) acrylamide, (Meta) N and N-dimethyl (meta) acrylamide, dimethylaminopropyl (meta) acrylamide, Die acetone (meta) acrylamide, N-methylol (meta) acrylamide, N and N'-methylenebis (meta) acrylamide, diethylaminoethyl (meta) acrylate, N and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylate, diamino ethyl (meta) acrylate, Monomers, such as N and N-dimethylamino neopentyl (meta) acrylate, are used, and oligomer and the prepolymer which have similarly the hydrophilic radical represented per polyethylene glycol can also be used. In the above, 2-hydroxyalkyl (meta) acrylate and alkyl (meta) acrylamide are important, and especially the 2-hydroxyethyl methacrylate by which a common name is especially carried out to HEMA is important. 2-hydroxy-3-phenoxy propyl (meta) acrylate can also be used together with these.

[0021] In order to aim at physical-properties balance, the hardenability monomer of monofunctional [other] or many organic functions other than the above-mentioned

hydrophilic photoresist component is used together in many cases. As an example of the hardenability monomer of such monofunctional [other] or many organic functions, the monochrome (meta) acrylate of the di(meth)acrylate of various kinds of alkyl (meta) acrylate, phenoxy alkyl (meta) acrylate, the monochrome of polyhydric alcohol, JI, Tori, a tetrapod or hexa (meta) acrylate, JI, Tori, or tetra-alkylene glycol, alkoxy-JI, Tori, or tetra-alkylene glycol etc. is illustrated.

[0022] Since reforming is furthermore aimed at, the oligomer, the above-mentioned prepolymer, or above-mentioned polymer which can dissolve in a hydrophilic photoresist component can use. The examples with such a desirable component for reforming are N-methoxy-6-nylon, urethane acrylate, epoxy acrylate, the acrylic derivative of a cellulose, etc.

[0023] Activity energy-line hardening mold resin (b) When it is ultraviolet curing mold resin, small quantity (for example, about 0.1-5 % of the weight) addition of the photopolymerization initiators, such as a benzoin ether system, an acetophenone system, a ketal system, and a benzophenone system, is carried out at the constituent which consists of each above-mentioned component, but even if it does not add such a photopolymerization initiator depending on the case, a bridge formation hardening reaction may progress. Thermal polymerization initiators, such as benzoyl peroxide, can also be used together with a photopolymerization initiator. Activity energy-line hardening mold resin (b) When it is electron ray hardening mold resin, it is not necessary to add a photopolymerization initiator.

[0024] The <blending ratio of coal> Conductive particle (A) Binder resin (B) (namely, activity energy-line hardening mold resin (b)) As for the blending ratio of coal, it is desirable to set it as 93:7-30:70 by the weight ratio. Conductive particle (A) Lack of the too little ***** engine performance is caused, and if a high electrical potential difference is not impressed, it ceases to generate heat. On the other hand, it is binder resin (B). The lack of on the strength of too little **, a paint film, and a moldings is caused. Especially desirable range is 85:15-35:65.

[0025] Conductive particle (A) The rate of the flaky graphite particle (a1) to occupy is 20 % of the weight or more, and is binder resin (B). The rate of a flaky graphite particle (a1) of receiving has especially the desirable thing it is made to become 15 - 85 % of the weight. It is because expected febrile ability will not be obtained if it shifts from these range.

[0026] When using together a conductive glia-like carbon (a2), spherical metal-particles (a3), and metal salt (a4) or a metallic oxide (a5) with a flaky graphite particle (a1) Flaky-graphite particle (a1): Set conductive glia-like carbon (a2) to 99:1-60:40 by the weight ratio, and its thing of flaky graphite particle (a1): (a spherical metal-particles (a3) and metal salt (a4) or metallic oxide (a5)) set to 80:20-20:80 is [a weight ratio] desirable.

[0027] On the occasion of combination of each component, dilution agents (solvent etc.), water, sedimentation inhibitors (polymers, a bentonite, impalpable powder silica, etc.), dispersants (surface active agent etc.), stabilizers (anti-oxidant etc.), a leveling agent, a foaming agent, a filler, a coloring agent, reinforcement fiber, drying oil, semi-drying oil, flexible-ized agents (ethylene glycol etc.), salts (salt etc.), conductive fiber, etc. can also be blended.

[0028] <Formation of a planar heating element> After the above-mentioned febrile

constituent applies this to the object of arbitration, such as a metal, plastics, wood, paper, and concrete, it carries out the exposure of an activity energy line, and makes the hardening film form. An activity energy line is irradiated and this constituent can also be made into the gestalt of a film, a sheet, and other moldings at a suitable base material and a suitable mold, flow casting or after carrying out casting. The thickness of the hardening film is 0.05-0.3mm. Although considered as extent in many cases, it is not necessarily restricted to this range.

[0029] Thus, on the obtained paint film or a moldings, the insulating layer by resist or the insulating film is arranged.

[0030] The conductivity of a silver paste or a metallic foil etc. is high, and an electrode and a terminal form them.

[0031] Energization may be an alternating current or may be a direct current. For example, each of 100V power source for home use, 12V dc-battery power sources for passenger cars, 24V dc-battery power sources for trucks, dry cells, etc. can use it.

[0032]

[Function] It is as follows when each component of the febrile constituent of this invention is summarized. O It is an indispensable component and ** is an arbitration component.

- Conductive particle (A) O A ** carbon (a2) ** metal-particles (a3) ** metal salt (a4) ** metallic oxide (a5) and flaky graphite particle (a1) ** conductivity glia resin [binder] (B) O Activity energy-line hardening mold (resin b) [0033] Conductive particle (A) It is the component which generates heat by energization, and is binder resin (B). It is the component which forms a paint film or a moldings.

[0034] A flaky graphite particle (a1) is a conductive particle (A). It is an inner indispensable component and the outstanding conductivity and its unique particle shape show the outstanding conductivity and febrile ability.

[0035] By carrying out optimum dose combination of this, conductive glia-like carbon (a2) improves the conductivity of a flaky graphite particle (a1), and demonstrates febrile ability to the maximum extent. Especially, it is effective in that high temperature is made to discover in the point and low battery of adjustment of an electric resistance value.

[0036] Metal particles (a3) complement the febrile ability which a flaky graphite particle (a1) has, and contribute to demonstrating the febrility stabilized more.

[0037] Existence of a metal salt (a4) and a metallic oxide (a5) is advantageous when heightening the autogenous regulation capacity of exoergic temperature.

[0038]

[Example] Next, an example is given and this invention is explained further. It expresses that it is with the "section" and "%" below with weight criteria.

[0039] example 1 conductivity particle (A) ***** -- what mixed the following particle to homogeneity was prepared.

- Major axis of 35 micrometers 20 micrometers of minor axes Flaky graphite particle The 40 sections - particle size of 5-15 micrometers Spherical KETCHIEN black particle The ten sections - particle size 0.5 to 5.0 micrometer Spherical nickel particle The 40 sections - particle size 0.5 to 5.0 micrometer Spherical chromium particle The ten sections [0040] moreover, binder resin (B) ***** -- activity energy-line hardening mold resin (b) of the following presentation It prepared.

- 2-hydroxyethyl methacrylate The 90 sections - urethane acrylate oligomer The ten sections - photopolymerization initiator The two sections [0041] The above-mentioned activity energy-line hardening mold resin (b) Conductive particle of the above [sections / 120] (A) The 100 sections were supplied, churning mixing was carried out with the agitator, and the febrile coating was prepared.

[0042] 120 micrometers in thickness as an oxygen [an insulating layer-cum-] filter layer from that top after applying this coating to the tile plate which stuck the copper tape as an electrode at 0.12mm thickness Polyester film was piled up and, subsequently UV irradiation was carried out using the ultraviolet ray lamp. While hardening the spreading layer very much for a short time, adhesion of polyester film was also achieved.

[0043] Thereby, the planar heating element with an electrode which has the lamination of a tile plate / febrile paint film / insulating film was obtained. The skin temperature when energizing the skin temperature when energizing to this planar heating element in 24V dc-battery power source and the inter-electrode distance of 10cm after 30 minutes in 180 degrees C, a 100V common power source, and the inter-electrode distance of 10cm was 350 degrees C after 40 minutes.

[0044] example 2 conductivity particle (A) ***** -- what mixed the following particle to homogeneity was prepared.

- Major axis of 35 micrometers 20 micrometers of minor axes Flaky graphite particle The 26 sections - particle size of 5-15 micrometers A spherical KETCHIEN black particle The nine sections - particle size 0.5 to 5.0 micrometer A spherical nickel particle The 22 sections - particle size 0.5 to 5.0 micrometer A spherical chromium particle The 6 section - particle size of 10-15 micrometers Barium titanate particle The 31 sections - particle size of 2-5 micrometers Nickel oxide particle The six sections [0045] moreover, binder resin (B) ***** -- activity energy-line hardening mold resin (b) of the following presentation It prepared.

- 2-hydroxyethyl methacrylate The 60 sections - N,N-dimethylacrylamide The 35 sections - N-methoxy-6-nylon The five sections - photopolymerization initiator The two sections [0046] The above-mentioned activity energy-line hardening mold resin (b) Conductive particle of the above [sections / 90] (A) The 100 sections were supplied, churning mixing was carried out with the agitator, and the febrile coating was prepared.

[0047] 120 micrometers in thickness as an oxygen [an insulating layer-cum-] filter layer from that top after applying this coating to the tile plate which stuck the copper tape as an electrode at 0.12mm thickness Polyester film was piled up and, subsequently UV irradiation was carried out using the ultraviolet ray lamp. While hardening the spreading layer very much for a short time, adhesion of polyester film was also achieved.

[0048] Thereby, the planar heating element with an electrode which has the lamination of a tile plate / febrile paint film / insulating film was obtained. The skin temperature when energizing the skin temperature when energizing to this planar heating element in 24V dc-battery power source and the inter-electrode distance of 10cm after 30 minutes in 200 degrees C, a 100V common power source, and the inter-electrode distance of 10cm was 390 degrees C after 40 minutes.

[0049] example 3 conductivity particle (A) ***** -- what mixed the following particle to homogeneity was prepared.

- The chromium particle 11.1 section spherical [of 0.5 to 5.0 micrometer] the major axis of 35 micrometers, the barium titanate particle 8.9 section with a particle size [and particle size] of 15-20 micrometers 20 micrometers of minor axes Flaky graphite particle [0050] The 44.5 sections - particle size of 1-3 micrometers Spherical KETCHIEN black particle The 2.2 sections - particle size 0.5 to 5.0 micrometer Spherical nickel particle The 33.3 sections - particle size moreover, binder resin (B) ***** -- activity energy-line hardening mold resin (b) of the following presentation It prepared.

- 2-hydroxyethyl methacrylate The 100 sections - photopolymerization initiator The 1.5 sections [0051] The above-mentioned activity energy-line hardening mold resin (b) Conductive particle of the above [sections / 116] (A) The 100 sections and the metal-powder stabilizer 3 section were supplied, churning mixing was carried out with the agitator, and the febrile coating was prepared.

[0052] 120 micrometers in thickness which stuck the copper tape for this coating as an electrode 120 micrometers in thickness as an oxygen [an insulating layer-cum-] filter layer from that top after applying to polyester film 0.12mm thickness polyester film -- superposition -- subsequently UV irradiation was carried out using the high pressure mercury vapor lamp. While hardening the spreading layer very much for a short time, adhesion of polyester film was also achieved.

[0053] Thereby, the planar heating element with an electrode which has the lamination of a base material film / febrile paint film / insulating film was obtained. The skin temperature when energizing the skin temperature when energizing to this planar heating element in 24V dc-battery power source and the inter-electrode distance of 10cm after 30 minutes in 170 degrees C, a 100V common power source, and the inter-electrode distance of 10cm was 330 degrees C after 40 minutes.

[0054]

[Effect of the Invention] if it is in the febrile constituent of this invention -- conductive particle (A) ***** -- the thing containing the flaky graphite particle (a1) which has a unique configuration -- using -- and binder resin (B) ***** -- activity energy-line hardening mold resin (b) It uses.

[0055] Therefore, time amount after applying a febrile constituent to an object until it hardens has very high short **** productivity, A standby time until it can perform pre-insulation can also perform hardening and pre-insulation, alias a short paddle, to coincidence, The concordance of binder resin and an exoergic component is good so that a component with large specific gravity may not cause sedimentation during hardening, It excels also in which point of febrile ability -- that it is hard to cause exoergic unevenness, such as that the exoergic effectiveness compared with the amount of energization is good, and local heating, and there is dependability of quality -- hardening membraneous ability, dependability, and productivity.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-231867

(43)公開日 平成6年(1994)8月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 3/12		Z 7367-3K		
// H 0 5 B 3/20	3 0 1			

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-37550

(22)出願日 平成5年(1993)2月1日

(71)出願人 591101788

新井 倫夫

京都府城陽市中出垣内34

(71)出願人 593038756

株式会社ジーエッチビー

栃木県栃木市平柳町1丁目14番13号

(71)出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72)発明者 新井 倫夫

京都府城陽市中出垣内34

(72)発明者 高澤 正夫

栃木県栃木市平柳町1丁目14番13号

(74)代理人 弁理士 大石 征郎

(54)【発明の名称】 発熱性組成物

(57)【要約】

【目的】 発熱性能、硬化膜性能、信頼性、生産性などの問題を一挙に解決した発熱性組成物を提供することを目的とする。

【構成】 導電性粒子(A) およびバインダー樹脂(B) からなる組成物である。上記導電性粒子(A) としては、鱗状黒鉛粒子(a₁)を必須成分とし、導電性膠状炭素(a₂)、金属粒子(a₃)、金属塩(a₄)または金属酸化物(a₅)を任意成分とするものを用いる。また上記バインダー樹脂(B) としては、活性エネルギー線硬化型樹脂(b) を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性粒子(A) およびバインダー樹脂(B) からなる組成物であって、前記導電性粒子(A) の少なくとも一部が鱗状黒鉛粒子(a_1)からなり、かつ前記バインダー樹脂(B) が活性エネルギー線硬化型樹脂(b) からなることを特徴とする発熱性組成物。

【請求項2】導電性粒子(A) が、鱗状黒鉛粒子(a_1)を必須成分とし、導電性膠状炭素(a_2)、金属粒子(a_3)、金属塩(a_4)または金属酸化物(a_5)を任意成分とするものである請求項1記載の発熱性組成物。

【請求項3】導電性粒子(A) とバインダー樹脂(B) との配合割合が重量比で93:7~30:70であり、導電性粒子(A) に占める鱗状黒鉛粒子(a_1)の割合が20重量%以上で、かつバインダー樹脂(B) に対する鱗状黒鉛粒子(a_1)の割合が15~85重量%である請求項1記載の発熱性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、通電により発熱する性質を有する発熱性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】通電により発熱する性質を有する発熱性組成物は、面状発熱体として種々の用途に使用できる。

【0003】この種の発熱性組成物は導電性粒子とバインダー樹脂とからなる。導電性粒子としては粒子状や繊維状の種々の材料が用いられるが、導電性粒子としてグラファイト(黒鉛)を用いる文献のうちの代表的なものを下記に列挙する。

【0004】・特開昭56-53781号公報

導電性粒子として、グラファイト、カーボンブラック、酸化第一銅、二酸化鉛、Ag、Au、Ni、Pt、酸化ルテニウム等を用いた面状発熱体。

・特開昭59-98490号公報

グラファイトとカーボンブラックとの二成分導電剤を使用し、ホットメルト接着剤を使用した面状発熱体。

・特開昭60-135950号公報

グラファイトペーストを支持体に塗布したマスク。

・特開昭62-131492号公報

黒鉛ペースト製造時に、金属粉、カーボンブラック等を混合した可撓性面ヒータ。

・特開昭62-199663号公報

カーボンブラックおよび/またはグラファイトを用いた導電性塗料組成物。

・特開昭63-110590号公報

導電性カーボンブラックおよび黒鉛を併用した面状発熱体。

・特開昭63-138685号公報

グラファイト、カーボンブラック、金属などを用いた面発熱体抵抗ペースト。

・特開平1-107488号公報

球状体炭素(メソカーボンマイクロビーズ)、球状体黒鉛粒を用いた導電性発熱体。

・特開平1-108276号公報

球状体炭素(メソカーボンマイクロビーズ)、球状体黒鉛粒を用いた導電性発熱性塗料。

・特開平3-47788号公報

芳香族ポリアミドと導電性カーボンとの組成物の面に、熱硬化性樹脂と天然黒鉛とを含む塗料の硬化被膜を形成した抵抗性組成物膜。

10 ・特開平3-156875号公報

カーボンまたはグラファイト発熱体を、特定の酸化物のパイプで被覆した非金属発熱体。

・特開平3-195782号公報

金属酸化物と球状体炭素(球状黒鉛)とを併用した導電性発熱体。

・実開昭62-180043号公報

カーボン粉および金属粉を配合した発熱塗料。

【0005】一方、バインダー樹脂としては、上に引用

した文献(公報)においては、シリコン系樹脂、ホットメルト接着剤、ポリビニルアルコール、フッ素ゴム、ウレタンゴム、ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、セルロース系樹脂、ポリウレタン、ビニル系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド、シリコン、ポリフロン樹脂、ポリチタノカルボシラン樹脂などを用いている。

【0006】なお特開平3-115307号公報には、少なくとも塩、水、光重合開始剤および水溶性光硬化性モノマーからなるイオン導電性樹脂形成性組成物が示されており、その用途の一つとして発熱体もあげられている。ここで塩とは、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、鉄塩、アンモニウム塩などの無機塩、(ポリ)カルボン酸と四級アンモニウム塩基との塩、ポリカチオンポリマー、ポリアニオンポリマーなどの有機塩である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上に述べたような導電性粒子と熱可塑性または熱硬化性のバインダー樹脂とからなる通常の発熱性組成物は、導電性粒子として黒鉛を含むものを用いても、通電量に比し発熱効率が不足したり、局部加熱を起こしたりするなど、発熱性能の面で問題があった。

【0008】また、発熱性組成物を塗布してから乾燥硬化するまでの時間が長いため、絶縁被覆を施すことができるまでの待機時間が長かったり、乾燥中に比重の大きい成分が沈降を起こして所期の発熱性が得られなかったり、バインダー樹脂と発熱成分とのなじみが劣るため品質上の問題を生じたりするなどの問題点があった。

50 【0009】本発明は、このような背景において、発

熱性能、硬化膜性能、信頼性、生産性などの問題を一挙に解決した発熱性組成物を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の発熱性組成物は、導電性粒子(A) およびバインダー樹脂(B) からなる組成物であって、前記導電性粒子(A) の少なくとも一部が鱗状黒鉛粒子(a_1)からなり、かつ前記バインダー樹脂(B) が活性エネルギー線硬化型樹脂(b) からなることを特徴とするものである。

【0011】以下本発明を詳細に説明する。

【0012】〈導電性粒子(A)〉導電性粒子(A) としては、鱗状黒鉛粒子(a_1)を必須成分とし、導電性膠状炭素(a_2)、金属粒子(a_3)、金属塩(a_4)または金属酸化物(a_5)を任意成分とするものが用いられる。

【0013】鱗状黒鉛粒子(a_1)としては、その長径が300 μ m以下、好ましくは5~50 μ mで、その短径が200 μ m以下、好ましくは3~30 μ mのものが好適に用いられる。黒鉛粒子には鱗片状、球状、土状など他の粒子形状のものがあるが、鱗状黒鉛粒子が本発明の目的に最適であるので、鱗状黒鉛粒子以外のものを用いる場合でも、鱗状黒鉛粒子と共に併用すべきである。

【0014】導電性膠状炭素(a_2)としては、導電性を有する膠状の炭素が用いられるが、ケッチェンブラックが特に重要である。導電性膠状炭素(a_2)の適量の配合は、鱗状黒鉛粒子(a_1)の導電性能を最大限に発揮させる。

【0015】金属粒子(a_3)としては、銅、ニッケル、クロム、コバルト、銀、鉄などが用いられ、コスト、酸化されにくい性質などを考慮すると、ニッケル、クロムまたはコバルトが実用性が高い。金属粒子(a_3)の形状は球状のものが特に好適である。金属粒子(a_3)の粒径は、300 μ m以下、好ましくは100 μ m以下、殊に0.5~15 μ mとすることが望ましい。

【0016】金属塩(a_4)としては、鉄、銅、ズズ、ナトリウム、ニッケル、クロム、コバルトなどのハロゲン化合物(たとえば塩化ズズや塩化ニッケル)、カリウム、アルミニウム、バリウムなどのチタン酸化合物などが用いられる。

【0017】金属酸化物(a_5)としては、鉄、ニッケル、クロム、コバルト、銅などの金属の酸化物が用いられ、特に酸化ニッケルが重要である。金属酸化物(a_5)の粒径は、300 μ m以下、好ましくは100 μ m以下、殊に2~15 μ mとすることが望ましい。

【0018】〈バインダー樹脂(B)〉バインダー樹脂(B) としては、本発明においては、活性エネルギー線硬化型樹脂(b) を用いる。

【0019】活性エネルギー線硬化型樹脂としては、紫外線や電子線に対し硬化性を示し(以下「光硬化性」という用語で代表することがある)、かつ親水性基を有するモノマー、オリゴマーまたはプレポリマーが好適に用

いられる。

【0020】このような成分としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルモルホリン、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノネオペンチル(メタ)アクリレートなどのモノマーが用いられ、同様に、ポリエチレングリコール単位に代表される親水性基を有するオリゴマーやプレポリマーも用いることができる。上記の中では、2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとアルキル(メタ)アクリルアミドが重要であり、殊にHEMAと通称される2-ヒドロキシエチルメタクリレートが特に重要である。これらと共に2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートを併用することもできる。

【0021】物性バランスを図るため、上記の親水性光硬化性成分のほかに、他の単官能または多官能の硬化性モノマーを併用することが多い。そのような他の単官能または多官能の硬化性モノマーの例としては、各種のアルキル(メタ)アクリレート、フェノキシアルキル(メタ)アクリレート、多価アルコールのモノ、ジ、トリ、テトラまたはヘキサ(メタ)アクリレート、ジ、トリまたはテトラアルキレングリコールのジ(メタ)アクリレート、アルコキシジ、トリまたはテトラアルキレングリコールのモノ(メタ)アクリレートなど例示される。

【0022】さらに改質を図るため、上記の親水性光硬化性成分に溶解可能なオリゴマー、プレポリマーまたはポリマーが用いることができる。このような改質成分の好ましい例は、N-メトキシ-6-ナイロン、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、セルロースのアクリル誘導体などである。

【0023】活性エネルギー線硬化型樹脂(b) が紫外線硬化型樹脂であるときは、上記各成分からなる組成物には、ベンゾインエーテル系、アセトフェノン系、ケタール系、ベンゾフェノン系などの光重合開始剤を少量(たとえば0.1~5重量%程度)添加するが、場合によってはそのような光重合開始剤を添加しなくても架橋硬化反応が進むことがある。光重合開始剤と共にベンゾイルパーオキサイドなどの熱重合開始剤を併用することもできる。活性エネルギー線硬化型樹脂(b) が電子線硬化型樹脂であるときは、光重合開始剤を添加するには及ばな

い。

【0024】〈配合割合〉導電性粒子(A)とバインダー樹脂(B)（すなわち活性エネルギー線硬化型樹脂(b)）との配合割合は、重量比で93：7～30：70に設定することが望ましい。導電性粒子(A)の過少は発熱性能の不足を招き、高い電圧を印加しなければ発熱しないようになる。一方バインダー樹脂(B)の過少は、塗膜や成形物の強度不足を招く。特に好ましい範囲は、85：15～35：65である。

【0025】導電性粒子(A)に占める鱗状黒鉛粒子(a₁) 10の割合は20重量%以上でかつバインダー樹脂(B)に対する鱗状黒鉛粒子(a₁)の割合は15～85重量%となるようにすることが特に望ましい。これらの範囲からはずれると、所期の発熱性能が得られないからである。

【0026】鱗状黒鉛粒子(a₁)と共に導電性膠状炭素(a₂)、球状金属粒子(a₃)、金属塩(a₄)または金属酸化物(a₅)を併用するときは、鱗状黒鉛粒子(a₁)：導電性膠状炭素(a₂)は重量比で99：1～60：40とし、鱗状黒鉛粒子(a₁)：(球状金属粒子(a₃)、金属塩(a₄)または金属酸化物(a₅))の重量比は80：20～20：80とする 20ことが望ましい。

【0027】各成分の配合に際しては、そのほか、稀釈剤（溶剤等）、水、沈降防止剤（ポリマー類、ベントナイト、微粉末シリカ等）、分散剤（界面活性剤等）、安定剤（酸化防止剤等）、レベリング剤、発泡剤、フィラー、着色剤、補強繊維、乾性油、半乾性油、柔軟化剤（エチレングリコール等）、塩類（食塩等）、導電性繊維などを配合することもできる。

【0028】〈面状発熱体の形成〉上記発熱性組成物は、これを金属、プラスチック、木材、紙、コンクリートなどの任意の対象物に塗布した後、活性エネルギー線の照射をして硬化膜を形成させる。この組成物を適当な支持体や型に流延または注型した後、活性エネルギー線を照射してフィルム、シート、その他の成形物の形態にすることもできる。硬化膜の厚さは0.05～0.3mm程度とすることが多いが、必ずしもこの範囲に限られるものではない。

【0029】このようにして得られた塗膜または成形物の上には、絶縁塗料や絶縁フィルムによる絶縁性層が配置されるようにする。

【0030】電極および端子は、銀ペーストや金属箔な*

- ・長径35μm、短径20μmの鱗状黒鉛粒子 40部、
- ・粒径5～15μmの球状のケッチェンブラック粒子 10部、
- ・粒径0.5～5.0μmの球状のニッケル粒子 40部、
- ・粒径0.5～5.0μmの球状のクロム粒子 10部

【0040】またバインダー樹脂(B)として、下記の組※ ※成の活性エネルギー線硬化型樹脂(b)を準備した。

- ・2-ヒドロキシエチルメタクリレート 90部、
- ・ウレタンアクリレートオリゴマー 10部、
- ・光重合開始剤 2部

【0041】上記の活性エネルギー線硬化型樹脂(b) 1 50 20部に上記の導電性粒子(A) 100部を投入して攪拌

* 導電性の高いもので形成する。

【0031】通電は交流であっても直流であってもよい。たとえば、家庭用の100V電源、乗用車用の12Vバッテリー電源、トラック用の24Vバッテリー電源、乾電池などがいずれも使用できる。

【0032】

【作用】本発明の発熱性組成物の各成分をまとめてみると次のようになる。○は必須成分であり、△は任意成分である。

・導電性粒子(A)

○ 鱗状黒鉛粒子(a₁)

△ 導電性膠状炭素(a₂)

△ 金属粒子(a₃)

△ 金属塩(a₄)

△ 金属酸化物(a₅)

・バインダー樹脂(B)

○ 活性エネルギー線硬化型樹脂(b)

【0033】導電性粒子(A)は通電により発熱する成分であり、バインダー樹脂(B)は塗膜または成形物を形作る成分である。

【0034】鱗状黒鉛粒子(a₁)は導電性粒子(A)のうちの必須成分であって、そのすぐれた導電性およびその特異な粒子形状により、すぐれた導電性ならびに発熱性能を示す。

【0035】導電性膠状炭素(a₂)は、これを適量配合することにより、鱗状黒鉛粒子(a₁)の導電性を改善して発熱性能を最大限に発揮させる。殊に、電気抵抗値の調整の点および低電圧において高温度を発現させる点で効果がある。

【0036】金属粒子(a₃)は、鱗状黒鉛粒子(a₁)の有する発熱性能を補完し、より安定した発熱性を発揮させるのに貢献する。

【0037】金属塩(a₄)と金属酸化物(a₅)の存在は、発熱温度の自己制御能力を高める上で有利である。

【0038】

【実施例】次に実施例をあげて本発明をさらに説明する。以下「部」、「%」とあるのは重量基準で表わしたものである。

【0039】実施例1

40 導電性粒子(A)として、下記の粒子を均一に混合したものを準備した。

機により攪拌混合し、発熱性塗料を調製した。

【0042】この塗料を、銅テープを電極として貼着したタイル板に0.12mm厚に塗布した後、その上から絶縁層兼酸素遮断層としての厚さ120 μ mのポリエステルフィルムを重ね合わせ、ついで紫外線ランプを用いて紫外線照射した。塗布層はごく短時間に硬化すると共に、ポリエステルフィルムの接着も図られた。

【0043】これにより、タイル板/発熱性塗膜/絶縁*

・長径35 μ m、短径20 μ mの鱗状黒鉛粒子	26部、
・粒径5~15 μ mの球状のケッチェンブラック粒子	9部、
・粒径0.5~5.0 μ mの球状のニッケル粒子	22部、
・粒径0.5~5.0 μ mの球状のクロム粒子	6部、
・粒径10~15 μ mのチタン酸バリウム粒子	31部、
・粒径2~5 μ mの酸化ニッケル粒子	6部

【0045】またバインダー樹脂(B)として、下記の組※ ※成の活性エネルギー線硬化型樹脂(b)を準備した。

・2-ヒドロキシエチルメタクリレート	60部、
・N、N-ジメチルアクリルアミド	35部、
・N-メトキシ-6-ナイロン	5部、
・光重合開始剤	2部

【0046】上記の活性エネルギー線硬化型樹脂(b)90部に上記の導電性粒子(A)100部を投入して攪拌機により攪拌混合し、発熱性塗料を調製した。

【0047】この塗料を、銅テープを電極として貼着したタイル板に0.12mm厚に塗布した後、その上から絶縁層兼酸素遮断層としての厚さ120 μ mのポリエステルフィルムを重ね合わせ、ついで紫外線ランプを用いて紫外線照射した。塗布層はごく短時間に硬化すると共に、ポリエステルフィルムの接着も図られた。

・長径35 μ m、短径20 μ mの鱗状黒鉛粒子	44.5部、
・粒径1~3 μ mの球状のケッチェンブラック粒子	2.2部、
・粒径0.5~5.0 μ mの球状のニッケル粒子	33.3部、
・粒径0.5~5.0 μ mの球状のクロム粒子	11.1部、
・粒径15~20 μ mのチタン酸バリウム粒子	8.9部

【0050】またバインダー樹脂(B)として、下記の組☆ ☆成の活性エネルギー線硬化型樹脂(b)を準備した。

・2-ヒドロキシエチルメタクリレート	100部、
・光重合開始剤	1.5部

【0051】上記の活性エネルギー線硬化型樹脂(b)116部に上記の導電性粒子(A)100部および金属粉安定剤3部を投入して攪拌機により攪拌混合し、発熱性塗料を調製した。

【0052】この塗料を、銅テープを電極として貼着した厚さ120 μ mのポリエステルフィルム0.12mm厚に塗布した後、その上から絶縁層兼酸素遮断層としての厚さ120 μ mのポリエステルフィルムを重ね合わせ、ついで高圧水銀灯を用いて紫外線照射した。塗布層はごく短時間に硬化すると共に、ポリエステルフィルムの接着も図られた。

【0053】これにより、支持体フィルム/発熱性塗膜/絶縁フィルムの層構成を有する電極付きの面状発熱体が得られた。この面状発熱体に24Vバッテリー電源、

*フィルムの層構成を有する電極付きの面状発熱体が得られた。この面状発熱体に24Vバッテリー電源、電極間距離10cmで通電したときの表面温度は30分後で180 $^{\circ}$ C、100V常用電源、電極間距離10cmで通電したときの表面温度は40分後で350 $^{\circ}$ Cであった。

【0044】実施例2

導電性粒子(A)として、下記の粒子を均一に混合したものを準備した。

20★【0048】これにより、タイル板/発熱性塗膜/絶縁フィルムの層構成を有する電極付きの面状発熱体が得られた。この面状発熱体に24Vバッテリー電源、電極間距離10cmで通電したときの表面温度は30分後で200 $^{\circ}$ C、100V常用電源、電極間距離10cmで通電したときの表面温度は40分後で390 $^{\circ}$ Cであった。

【0049】実施例3

導電性粒子(A)として、下記の粒子を均一に混合したものを準備した。

電極間距離10cmで通電したときの表面温度は30分後で170 $^{\circ}$ C、100V常用電源、電極間距離10cmで通電したときの表面温度は40分後で330 $^{\circ}$ Cであった。

【0054】

【発明の効果】本発明の発熱性組成物にあっては、導電性粒子(A)として特異な形状を有する鱗状黒鉛粒子(a₁)を含むものを用い、かつバインダー樹脂(B)として活性エネルギー線硬化型樹脂(b)を用いている。

【0055】そのため、発熱性組成物を対象物に適用してから硬化するまでの時間が極めて短かく生産性が高いこと、絶縁被覆を施すことができるまでの待機時間が短かいこと、硬化と絶縁被覆を同時に行うこともできること、硬化中に比重の大きい成分が沈降を起こすようなことがないこと、バインダー樹脂と発熱成分とのなじみが

(6)

特開平6-231867

9

良いこと、通電量に比しての発熱効率が良いこと、局部加熱などの発熱むらを起こしがたいこと、品質の信頼性

10

があることなど、発熱性能、硬化膜性能、信頼性、生産性のいずれの点においてもすぐれている。